

能(反応時間24時間, 24時間後の遊離残留塩素濃度1 mg-Cl₂/Lでの臭気強度)を115程度と報告している^{16,17)}. 推定値は115と比べて低く, 原水における遊離アミノ酸のカルキ臭への寄与は必ずしも高くはなかった. ただし, 浄水プロセスにおいて遊離アミノ酸は除去されにくい³⁾ことや増加するときもある¹²⁾ことを踏まえると, アミノ酸のプロセス中での挙動を把握する必要があると考えられる.

4. まとめ

以下に本研究で得られた知見をまとめる.

- (1) 秋季の調査では, 遊離アミノ酸濃度は0.006~0.240 μMの範囲であり, 平均濃度は0.106 μMであった. また総アミノ酸濃度は1.17~13.55 μMの範囲であり, 平均濃度は4.01 μMであった.
- (2) 冬季の調査では, 遊離アミノ酸濃度は0.004~0.188 μMの範囲であり, 平均濃度は0.056 μMであった. また総アミノ酸濃度は0.10~6.54 μMの範囲であり, 平均濃度は1.36 μMであった.
- (3) 主な遊離アミノ酸はグリシン, セリン, アラニンであった. 総アミノ酸を構成する主なアミノ酸はこれらのアミノ酸に加えてアスパラギン酸, グルタミン酸が多く検出された.
- (4) 遊離アミノ酸濃度, 総アミノ酸濃度, 総アミノ酸中炭素が全有機炭素に占める割合, および総アミノ酸中窒素が全有機窒素に占める割合が国外に比べて高かった.
- (5) 総アミノ酸からの塩素消費量の推定値は高く, アミノ酸が低分子で存在している場合は, 塩素消費量の観点からアミノ酸の挙動について留意する必要がある.

謝辞: 本研究は, 厚生労働科学研究費補助金(健康安全・危機管理対策総合研究事業)「異臭被害原因物質の同定・評価及び浄水処理工程における挙動並びに低減化に関する研究」の一部として行った. 調査に協力いただいた水道事業体に深く感謝する.

参考文献

- 1) Thurman, E. M. : Organic geochemistry of natural waters, Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, 1985.
- 2) Dotson, A. and Westerhoff, P. : Occurrence of amino acids during drinking water treatment, *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol. 101, No. 9, pp. 101-113, 2009.
- 3) Hong, C. H., Wong, H. M. and Liang, Y. : Amino acids as precursors of trihalomethane and haloacetic acids formation during chlorination, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 56, pp. 638-645, 2009.

- 4) Kajino, M., Morizane, K., Umetani, T. and Terashima, K. : Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Sci. Technol.*, Vol. 40, No. 6, pp. 107-114, 1999.
- 5) Froese, K. L., Wolanski, A. and Hrukey, S. E. : Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Res.*, Vol. 33, No. 6, pp. 1355-1364, 1999.
- 6) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. and Cavard, J. : Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, Vol. 39, No. 12, pp. 2636-2642, 2005.
- 7) 久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦, 大河内由美子, 小坂浩司: 溶存有機物を構成する窒素化合物のカルキ臭生成能, 環境工学研究論文集, Vol. 47, pp. 99-108, 2010.
- 8) Prevost, M., Gauthier, C., Hureki, L., Desjardins, R. and Servais, P. : Removal of amino acids, biodegradable organic carbon and chlorine demand by biological filtration in cold water, *Environ. Technol.*, Vol. 19, pp. 903-911, 1998.
- 9) Brosillon, S., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Heim, V. and Laplanche, A. : Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks, *Chemosphere*, Vol. 77, No. 8, pp. 1035-1042, 2009.
- 10) Russell Chinn and Sylvia E. Barrett : Occurrence of amino acids in two drinking water sources, *Am. Chem. Sci.*, pp. 97-108, 1999.
- 11) Ruben J. Lara, Volker Rachold, Gerhard Kattner, Hans W. Hubert, Georg Guggenberger, Annelie Skoog and David N. Thomas : Dissolved organic matter and nutrients in the Lena River, Siberian Arctic : Characteristics and distribution, *Mar. Chem.*, Vol. 59, pp. 301-309, 1998.
- 12) 石川卓: 浄水中の同化可能有機炭素を基質とする微生物再増殖に対して残留塩素濃度低減が与える影響, 京都大学大学院工学研究科修士論文, 2009.
- 13) 小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏: アミノ酸の塩素処理によるトリクロロアミン生成特性, 環境工学研究論文集, Vol. 47, pp. 93-98, 2010.
- 14) Scully, F. E., Howell, G. D., Penn, H. H. and Mazina, K. : Small molecular-weight organic amino nitrogen-compounds in treated municipal waste-water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, pp. 1186-1190, 1988.
- 15) 田上英一郎: 海洋におけるアミノ酸・タンパク質の起源とその動態に関する研究, *Res. Org. Geochem.*, Vol. 20, pp. 1-6, 2005.
- 16) 石原哲志, 越後信哉, 伊藤禎彦: オゾン/紫外線処理とイオン交換処理によるカルキ臭の制御, 日本水環境学会年会講演集, Vol. 45, p. 385, 2011.
- 17) Phattarapattamawong, S., Echigo, S. and Itoh, S. : Simultaneous control of bromate ion and chlorinous odor in drinking water using an advanced oxidation process (O₃/H₂O₂), *Ozone : Sci. Eng.*, Vol. 33, No. 2, pp. 136-142, 2009.

(2011. 5. 30 受付)

Survey on the Concentration of Amino Acids in Source Water

Yusuke HISAMOTO¹, Reina NAKAMURA², Koji KOSAKA³, Shinya ECHIGO⁴,
Yumiko OHKOUCHI⁴, Mari ASAMI³ and Sadahiko ITOH⁴

¹Dept. of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

²Yokohama Waterworks Bureau

³Dept. of Environmental Health, National Institute of Public Health

⁴Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

Disinfection byproducts such as trihalomethanes, haloacetic acids and trichloramine are produced from amino acids during chlorination. Amino acids are important in water quality management as control of residual chlorine concentration and bacterial regrowth. In this study, the concentration of free amino acids and total amino acids of 15 purification plant influent were measured in the fall of 2010 and the winter of 2011. The average concentration of free amino acids and total amino acids were 0.106 μM and 4.01 μM in fall, 0.056 μM and 1.36 μM in winter. In free amino acids, the most dominant amino acids species were glycine, serine and alanine. In total amino acids, the most dominant amino acids species were glycine, serine, alanine, asparagine acid and glutamine acid.

(5) 塩素処理水の臭気に対する カルキ臭原因物質の寄与

佐藤 尚行¹・越後 信哉^{2*}・伊藤 禎彦²・小坂 浩司³

¹神奈川県内広域水道企業団 (〒241-8525 横浜市旭区矢指町1194番地)

²京都大学大学院 地球環境学堂 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1棟)

³国立保健医療科学院生活環境研究部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2丁目3-6)

* E-mail: echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp

高度浄水処理プロセスをもってしてもカルキ臭に対する不満を持つ需要者が多い。カルキ臭は、消毒剤に用いる塩素がアンモニウムイオン等と反応することで生成するトリクロロアミンやアミノ酸と反応することで生成するN-クロロアルドイミンが主な原因物質の一つと考えられている。本研究では、様々な水道原水に塩素処理を行い、ヘッドスペース(HS)-GC/MS法を適用することでトリクロロアミンおよびN-クロロアルドイミン (ポテンシャル)を測定し臭気強度に対する寄与率を求めた。その結果、塩素処理後の水道原水におけるカルキ臭の臭気強度に対する寄与率は、トリクロロアミンで約20%、N-クロロアセトアルドイミンで10~20%あることを示した。

Key Words : chlorinous odor, N-chloraldimine, trichloramine

1. はじめに

我が国では、浄水処理において塩素消毒を行い、水中の微生物を不活化して感染症等のリスクを低減し我々の健康を守ってきた。しかし、最近では水道水への不満から水道水離れが進んでいる¹⁾。不満の原因の一つが塩素消毒によって発生する塩素臭、つまりカルキ臭である。

カルキ臭はアンモニウムイオンと、消毒に使われた塩素が反応して生じたトリクロロアミンが主な原因物質の1つといわれている²⁾。また、近年の研究によりカルキ臭の原因物質として溶存有機物である有機クロロアミンやN-クロロアルドイミンが挙げられている³⁾。カルキ臭の原因といわれる物質は、臭気に対する閾値が非常に低く、これを取り除くことは非常に困難である。カルキ臭の制御を行う方法としては残留塩素を制御する方法および塩素と反応して臭気を発する物質を制御する方法の2種類が考えられる。カルキ臭の主な前駆物質としては既存の研究により、アンモニウムイオンおよび含有機窒素化合物(中でも親水性有機物および塩基性画分の有機物)である可能性が高いと推測できる^{4,7)}。従来の研究において、この前駆物質を除去する方法、つまり塩素処理前の水質改善によるカルキ臭の制御が試みられるも、カルキ臭を

完全に制御するには至っていない^{4,6)}。現行では制御が困難だからこそ、よりカルキ臭を効率的に取り除く手段の開発が必要となる。カルキ臭を効率的に除去するためには、カルキ臭の性質を理解し、その構成を把握するとともに、原因物質ごとに最適な処理方法の提案が必要となるが、カルキ臭の原因物質は未だに全てを特定されているわけではない。また、カルキ臭の原因とされている臭気物質に対しても、有効な分析方法が提案されている例は少ない^{8,9)}。

本研究では、まず、塩素処理を行ったアミノ酸溶液を用いてN-クロロアルドイミンの測定方法の検討を行った。次に、関西近傍の12箇所の水系の異なる河川より採水した水道原水に塩素処理を行い、発生した臭気の臭気強度と水質項目、臭気原因物質濃度についての比較を行い、これらのカルキ臭への寄与を評価した。最後に、淀川より採水した水道原水のpH、臭化物イオン濃度、塩素注入率等を変化させて塩素処理を行い、各水質の変化に対する臭気強度の変化について実験的検討を行った。

2. 実験方法

前節で述べたように、本論文は、*N*-クロロアルドイミンの測定に関する検討、塩素処理を行った水道原水に対するカルキ臭およびカルキ臭原因物質の分析、水質条件とカルキ臭の関係に関する検討から構成される。以下、実験に用いた試薬について述べた上で、これら3つの実験項目別に方法について記載する。なお、*N*-クロロアルドイミン以外の一般的な分析方法は(5)分析方法にまとめて記載した。

(1) 試薬

実験には特に断りのない限り、和光純薬製の特級試薬を用いた。*N*-クロロアルドイミンの生成にはタンパク質を構成する20種類のL-アミノ酸(フェニルアラニンのみ東京化成製、それ以外は和光純薬製、試薬特級)および次亜塩素酸ナトリウム(和光純薬、化学用)を用いた。本研究では超純水として、すべてMillipore製の超純水製造システム(MQ-Academic A10)で精製したMilli-Q水を用いた。試薬の調製および希釈にはこの超純水を用いた。次亜塩素酸ナトリウムの濃度は使用する毎にフォトダイオードアレイ分光光度計 (Multispec-1500, SHIMADZU) を用いて吸光度を測定した($\lambda = 292 \text{ nm}$, $\epsilon = 350 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{cm})$)¹⁰⁾。

(2) *N*-クロロアルドイミンの測定に関する検討

タンパク質を構成する20種類のアミノ酸に塩素処理を行い、生成した物質をヘッドスペース-ガスクロマトグラフィー/質量分析(HS-GC/MS)法を用いて同定することで、各アミノ酸に対する*N*-クロロアルドイミン測定の可否を検討した。

はじめに*N*-クロロアルドイミン標準液を調製した。pH 7に調整した1 mMリン酸緩衝液中に、対象とするアミノ酸を1種類を1 mM加え、5 mMの濃度となるように次亜塩素酸ナトリウム加えた(Cl/amino acid比 = 5)。これは上水塩素処理過程では、遊離アミノ酸濃度に対して塩素が大過剰に存在しているためである⁷⁾。その後、室温の暗所で3時間(高い生成量を示す時間⁸⁾)静置して反応させ、この溶液を*N*-クロロアルドイミン標準液とした

(後述するように本研究では、*N*-クロロアルドイミン濃度は塩素処理前のアミノ酸濃度に換算した値で表示する。このため、標準液の濃度は塩素処理前のアミノ酸濃度として5 mMとなる)。測定は標準液を適宜希釈し、以下の要領で行った。まず、試料40 mLを50 mLガラスバイアルに採り、フッ素樹脂加工されたセプタムおよびアルミシールを用いて密封した。次に、バイアルをウォーターバスを用いて40 °Cで20分間加温した。さらにウォーターバスから取り出したバイアルを約10 秒間激しく震とうし、ガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースガスを3 mL, GCに導入した。本実験におけるGC/MSの分析条件は、トリクロロアミンの分析方法⁹⁾を参考に定めた。また、検出できた*N*-クロロアルドイミンについて、測定方法の最適化を行った。本実験におけるGC/MSの分析条件を表-1に示す。

(3) 塩素処理を行った水道原水に対するカルキ臭およびカルキ臭原因物質の分析

実際の浄水処理に用いられる原水を想定し、浄水施設の取水口付近から採水した水道原水に塩素処理を行い、各水質とカルキ臭の臭気強度を比較した。

採水対象とした河川は、旭川、市川、員弁川、揖保川、加古川、木曾川、雲出川、高梁川、千種川、長良川、武庫川および吉井川であり、できる限り実際の浄水施設の取水口付近より採水した(2010年12月採水)。採水は、1 Lのねじロビンおよび300 mLのねじロビンにヘッドスペースを作らないように行い、採水した試料は孔径1 μm のガラス濾紙(GA-100, ADVANTEC製)を用いて減圧ろ過を行った後、冷暗所に保存した。本実験では図-1に示す流れの通りに塩素処理および各測定を行った。本実験では、厚生労働省による水道水に対する水質管理目標設定項目にある残留塩素1 mg-Cl₂/L以下という目標値に基づき、塩素処理を行う際の目標遊離残留塩素濃度を1 mg-Cl₂/L(24時間後)とした。また、pHは、リン酸緩衝液を添加(最終濃度1 mM)し、7に調整して塩素処理を行った。反応後の分析項目は、*N*-クロロアルドイミン、

表-1 *N*-クロロアルドイミン分析条件

GC部	GC-2010(SHIMADZU)
カラム	HP-1MS(0.25 mm i.d. × 15 m, 0.25 μm , Agilent technologies)
キャリアガス	He(2.07 mL/min)
圧力	50.0 kPa
試料導入方式	スプリットレス
試料導入部温度	40 °C
オーブン温度	35 °C(3 min) → 35 °C(2 min) → 10 °C/min → 80 °C(0 min) → 20 °C/min → 40 °C/min → 200 °C(2 min) → 40 °C/min → 200 °C(3 min)
MS部	GCMS-QP2010 Plus(SHIMADZU)
イオン化法	EI+
イオン化電圧	40 eV
測定モード	SIM
イオン源温度	200 °C
インターフェース温	150 °C

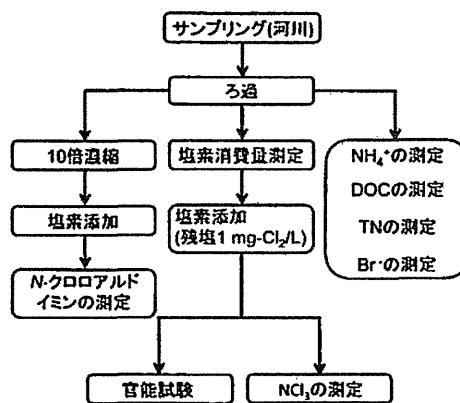


図-1 実験フローの概略

トリクロロミン、及び臭気強度ととした。

N-クロロアルドイミンの測定は(2)で述べた方法と同様の手順、条件で行った。ただし、本実験においては*N*-クロロアルドイミンを確実に定量するため、エバポレーターを用いて10倍に濃縮した河川水に塩素処理を行い(塩素注入率も10倍)、測定値を10分の1にすることにより分析を行った。本操作により測定した*N*-クロロアルドイミン濃度は、臭気強度と同様の条件により測定を行っておらず、*N*-クロロアルドイミンの生成ポテンシャルと考えるべきものである。ただし本研究では、この濃度が、濃縮前の試料を塩素処理した場合の*N*-クロロアルドイミン濃度と等しい(つまり量論的關係は濃度条件によらない)と仮定して考察を行った。

(4) 水質条件とカルキ臭の関係

本実験では水質条件および塩素処理条件を変化させた水道原水に塩素処理を行うことで、カルキ臭原因物質の生成量の変化およびカルキ臭原因物質の寄与率の変化を調査した。

本実験では、原水として淀川表流水(枚方大橋下)を用いた(2011年1月採水)。採水は、20Lのポリタンクを用い、採水後は、直ちに孔径0.45 μmのセルロース混合エステルメンブレンフィルター(ADVANTEC製、ブランク実験によりの臭気強度への影響が少ないことを確認済)により、加圧ろ過器を用いてろ過を行った。変化させた水質条件および塩素処理条件等を表-2に示す。また、分析項目は、トリクロロミン濃度、*N*-クロロアルドイミン濃度および臭気強度とした。

表-2 変化させた水質条件

pHの変化	6.7および8
臭化物イオン濃度の変化	46および246 μg/L
原水の希釈および濃縮	3倍希釈、原水、および3倍濃縮
遊離残留塩素濃度の変化	0.3、1および3 mg-Cl ₂ /L

(5) 分析方法

原水の水質項目の分析は以下の通りである。アンモニウムイオン濃度は、*o*-フタルアルデヒドを用いたポストカラム-イオンクロマトグラフ誘導体化法により測定した¹¹⁾。原水中遊離アミノ酸濃度の測定は島津製作所のポストカラム誘導体化法によるアミノ酸分析システムにより行った。また、溶存有機炭素(DOC)の分析は島津全有機体炭素計TOC-V_{CSN}を使用し、NPOC法により行った。臭化物イオン濃度はイオンクロマトグラフィーにより測定した¹²⁾。全有機窒素は全窒素から無機窒素を差し引いた値とした。全窒素はTN計(TNM-1、島津製作所)、無機窒素における亜硝酸イオンおよび硝酸イオン濃度は、イオンクロマトグラフィーによった。

塩素処理後の臭気強度の測定は、三点比較法による官能試験¹³⁾を用いて行った。塩素処理前の水道原水自体の臭気は、淀川のような大河川の下流域でも10未満であり⁹⁾、今回の測定ではカルキ臭に対して無視できるものと仮定した。また、塩素処理後のトリクロロミン濃度は、HS-GC/MS法により測定を行った。測定条件は小坂らの方法⁹⁾を参考に決定した(表-3)。

表-3 トリクロロミン分析条件

GC部	GC-2010(SHIMADZU)
カラム	HP-1MS(0.25mm i.d. × 30 m, 0.25 μm, Agilent technologies)
キャリアガス	He(2.07 mL/min)
圧力	50.0 kPa
高圧注入	100 kPa(0.3 min, スプリット比2.0)
試料導入方式	スプリットレス
試料注入量	3 mL(マニュアルインジェクション)
試料導入部温度	40 °C
オープン温度	35 °C(2 min) → 10 °C/min → 80 °C(0 min) → 40 °C/min → 200 °C(2 min)
MS部	GCMS-QP2010 Plus(SHIMADZU)
イオン化法	EI+
測定モード	SIM
m/z	118.9(定値イオン), 84, 86(確認イオン)
イオン源温度	200 °C
インターフェース温度	150 °C

3. 実験結果及び考察

(1) *N*-クロロアルドイミンの測定に関する検討

20種類のアミノ酸溶液にそれぞれ塩素処理を行い、HS-GC/MS法にて測定を行った結果、アラニン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニンおよびバリン由来の*N*-クロロアルドイミンのみ検出できた。この中で、アラニン、ロイシンおよびバリンは原水によっては多く検出されることがあるといわれているアミノ酸である¹⁴⁾。*N*-クロロアルドイミンの検出例として、アラニン由来の*N*-クロロアルドイミンのマススペクトルを図-2に示す。*N*-クロロアルドイミン基(-CHNCl)の質量数は62であり、*N*-クロロアルドイミンからHClが脱離したフラグメントイオンCH₃CN⁺の分子量は41であるため、このピークがアラニンを由来とした*N*-クロロアルドイミンであると推定された。

上記以外のアミノ酸については、*N*-クロロアルドイミンは検出できなかった。その理由としては、次に示す3つが考えられる。一つ目はこれらのアミノ酸を塩素処理しても実際に*N*-クロロアルドイミンが生成されなかったことである。検出された*N*-クロロアルドイミンは、側鎖を炭素原子および水素原子のみで構成したアミノ酸から生成した化合物であり、側鎖に反応性の高い官能基がある場合、その構造が*N*-クロロアルドイミンの生成に影響を与え、*N*-クロロアルドイミンが生成されなかった可能性が考えられる。二つ目は生成した*N*-クロロアルドイミ

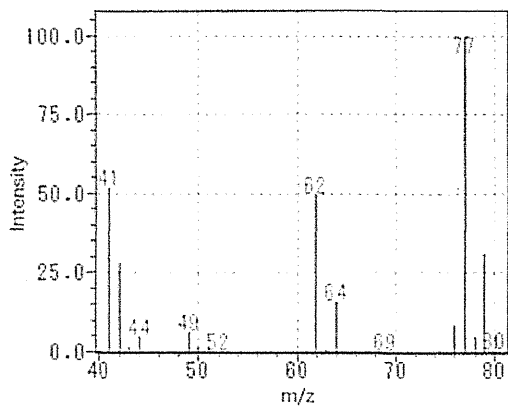


図-2 アラニン由来N-クロロアルドイミンのマススペクトル

ンが難揮発性の化合物であったことである⁹⁾。この場合には、そもそもカルキ臭の観点からは分析対象にならない。三つ目は本研究におけるHS-GC/MS法では、検出できないN-クロロアルドイミンであったことである。つまり、用いたカラムでは分離できなかったことおよびカラム壁面や昇温の影響により分解した可能性が考えられる。

検出可能であった5種類のN-クロロアルドイミン測定条件の最適化を行ない、検出したN-クロロアルドイミンの保持時間、検出に使用した質量荷電比および定量限界を表-4にまとめた。これらのN-クロロアルドイミンの定量限界で、フェニルアラニン由来のN-クロロアルドイミン以外は、HPLCによるアミノ酸分析の定量限界(0.1 μM)と同等かそれ以下であるため、一部アミノ酸分析では定量できない濃度域にあるアミノ酸由来のN-クロロアルドイミンを測定できることがわかる。

表-4 N-クロロアルドイミンの定量下限

N-クロロアルドイミン	前駆体となるアミノ酸	定量下限 (nM)	m/z (保持時間)
N-クロロアセトアルドイミン	アラニン	50	77 (0.6 min)
N-クロロ-2-メチルプテラルドイミン	イソロイシン	10	55 (2.4 min)
N-クロロ-3-メチルプテラルドイミン	ロイシン	10	77 (2.4 min)
N-クロロフェニルアセトアルドイミン	フェニルアラニン	5000	91 (5.5 min)
N-クロロ-2-メチルフロピオンアルドイミン	バリン	10	70 (1.3 min)

なお、本研究においては、N-クロロアルドイミンの分析を行うが、N-クロロアルドイミンそのものの濃度を定量しているわけではないことに注意が必要である。本来、N-クロロアルドイミン濃度の定量を行う場合は、既知濃度のN-クロロアルドイミン溶液を用いて検量線を作成する必要があるがN-クロロアルドイミンについては標準品が存在しない。このため、本研究では調製したN-クロ

ロアルドイミン水溶液(初期アミノ酸濃度1 mM, Cl/amino acid比5)における初期アミノ酸濃度をN-クロロアルドイミン濃度の基準とした。つまり、N-クロロアルドイミン濃度は、それぞれのN-クロロアルドイミンのシグナルを得るために必要なアミノ酸濃度として表示されている。

(2) 塩素処理を行った水道原水に対するカルキ臭およびカルキ臭原因物質の分析

塩素処理後の各水道原水の臭気強度を図-3に示す。臭気強度は75~225と水源により大きく異なることが分かった。また、各N-クロロアルドイミン濃度を図-4に示す。ここで、フェニルアラニン由来のN-クロロアルドイミンはどの原水からも検出されなかった。N-クロロアルドイミン濃度も、臭気強度と同様に原水により、大きく異なることがわかった。同様にトリクロロミンについても水源により大きく異なる傾向を示した。

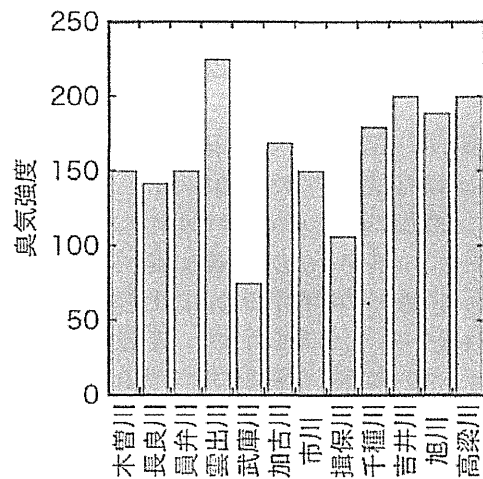


図-3 水道原水の臭気強度(24時間後の遊離残留塩素濃度: 約1 mg-Cl₂/L)

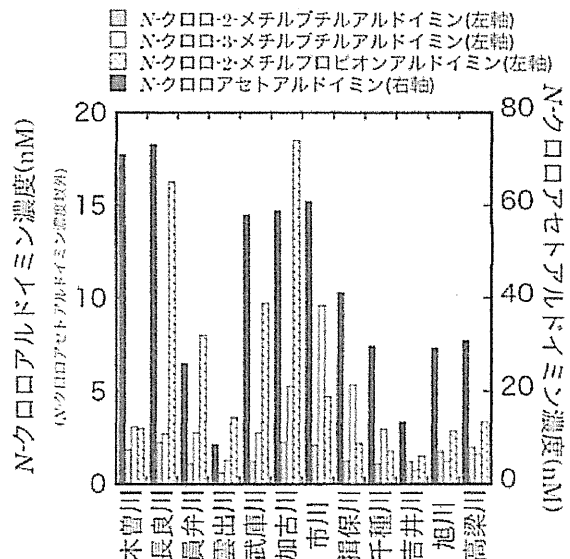


図-4 水道原水ごとのN-クロロアルドイミン濃度(遊離残留塩素濃度:約1 mg-Cl₂/L)

次にカルキ臭原因物質とその前駆物質の関係を見てみると、トリクロラミンとその主な前駆物質であるアンモニウムイオンと、両者に相関は見られなかった。N-クロロアルドイミンに関しては、由来とする遊離アミノ酸濃度が定量限界以下(0.2 μM以下)であり、比較できなかった。

本実験では、水道原水に対して塩素処理を行う際に、pHの調整にリン酸緩衝液を用いた。しかしながら、リン酸緩衝液を用いることで臭気強度に影響を与える恐れがある。水中にリン酸イオンが存在することで、アンモニウムイオンからのトリクロラミン生成速度が増加する¹⁵⁾。また、リン酸緩衝液を調製した時に用いた試薬に不純物として、アンモニウム塩が含まれていた可能性がある。小坂らは、遊離残留塩素濃度1 mg-Cl₂/Lで塩素処理を行った1 mMリン酸緩衝液により生成するトリクロラミン濃度は23 μg-Cl₂/Lであると報告している¹⁶⁾。さらに本実験において、1 mMリン酸緩衝液の臭気強度を求めたところ、臭気強度は47となった。したがって、図-3の各値には約50のリン酸緩衝液由来の臭気強度が、また、トリクロラミン濃度約23 μg-Cl₂/L程度が潜在的に含まれている可能性があるため測定値の取り扱いには注意が必要である(注：相対的な比較には問題ない)。このため以下の評価では、リン酸緩衝液により生成するトリクロラミン濃度および臭気強度を差し引いた値による評価を行った。つまり、リン酸緩衝液による臭気強度およびトリクロラミン濃度の増加量は単純に加算されると仮定¹¹⁾し、1 mMリン酸緩衝液に塩素処理を行った場合の臭気強度47、トリクロラミン濃度23 μg-Cl₂/Lを、水道原水の臭気強度およびトリクロラミン濃度からそれぞれ差し引いた。

次に、カルキ臭原因物質とカルキ臭強度の関係を検討した。カルキ臭の臭気強度とトリクロラミン濃度の間には、明確な相関は認められなかった(決定係数0.1)。この理由としては、水道原水にはアンモニウムイオンの他にも多様な有機物が含まれており、塩素処理によって生成したトリクロラミン以外の臭気物質が、カルキ臭におけるトリクロラミンの寄与を低下させたことが考えられる。また、ロイシン、イソロイシンおよびバリン由来のN-クロロアルドイミン濃度もカルキ臭の臭気強度との間には相関は見られなかった。これはすなわち、特定のN-クロロアルドイミンがカルキ臭の臭気強度を支配するわけではないことを示している。この傾向は臭気強度とアラニン由来のN-クロロアルドイミンとの関係でも同様であり、水道水においては臭気強度と個別のN-クロロアルドイミン類の間に相関関係はないことが示唆された。

しかしながら、N-クロロアルドイミンは臭気物質であるため、その濃度が臭気閾値以上ある場合、僅かでもカルキ臭に影響を与えていると考えられる。そこで、トリクロラミンおよびN-クロロアルドイミンのカルキ臭への

寄与率を評価した。寄与率は、カルキ臭原因物質の濃度から臭気閾値を除すことにより、その原因物質単体における臭気強度を予測し、実際に測定したカルキ臭臭気強度に対する割合とした。臭気閾値はロイシンおよびバリン由来のN-クロロアルドイミンについては文献値³⁾より、アミノ酸換算としてそれぞれ6.0 nMおよび5.4 nMとした。閾値の知見がない化合物は久本の報告⁷⁾による塩素処理を行ったアミノ酸の臭気強度から、生成される臭気物質はN-クロロアルドイミンおよびトリクロラミンのみであるという仮定を置き、アラニン由来およびイソロイシン由来のN-クロロアルドイミン臭気閾値を3.0 nMおよび2.4 nMとした。また、トリクロラミンの臭気閾値を2 μg-Cl₂/Lとした。

アミノ酸由来のトリクロラミン生成量は文献値¹⁶⁾を用いて算出し、リン酸緩衝液の影響を考慮した寄与率を図-5に示す。寄与率は、平均してトリクロラミンで約19%、アラニン由来のN-クロロアルドイミンで約18%となった。ロイシン、イソロイシンおよびバリン由来のN-クロロアルドイミンのカルキ臭臭気強度への寄与率は1.5%以下であった。このことから、塩素処理水におけるカルキ臭の臭気強度は、トリクロラミンおよびアラニン由来のN-クロロアルドイミンの影響を強く受けることがわかる。

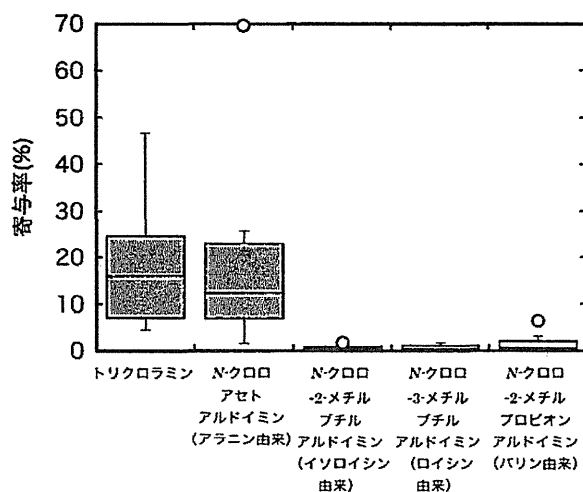


図-5 臭気強度に対する各臭気物質の寄与率(リン酸緩衝液の影響を除いたもの)

各水道原水ごとのカルキ臭原因物質の臭気強度への寄与率を図-6に示す。トリクロラミンおよびN-クロロアルドイミンの寄与率の合計は、どの水道原水においても概ね50%未満であることがわかる。武庫川はトリクロラミンおよびアラニン由来のN-クロロアルドイミンの寄与率が特に大きく、トリクロラミンおよびN-クロロアルドイミンの寄与率の合計値は100%を超えることがわかった。寄与率が100%を超えた理由としては、複数の臭気物質が

混合したときに生じることのあるマスキング効果により、実際の臭気は個別の臭気物質における臭気強度の合計よりも低くなったことが考えられる。この解釈は寄与率の相加性の仮定に影響するが、本研究ではマスキング効果等により厳密には相加関係は成立しないが、近似的には成立するという立場をとることとする。また、寄与率が100%に達していない水道原水の塩素処理水では、本実験において測定したトリクロロアミンおよびアラニン、イソロイシン、ロイシン、バリンならびにフェニルアラニン由来のN-クロロアルドイミン以外の臭気物質、例えば他のアミノ酸由来のN-クロロアルドイミン、アルデヒド、有機クロロアミンおよびジクロロアセトニトリル等の影響が強く作用したと考えられる^{3,17,18)}。

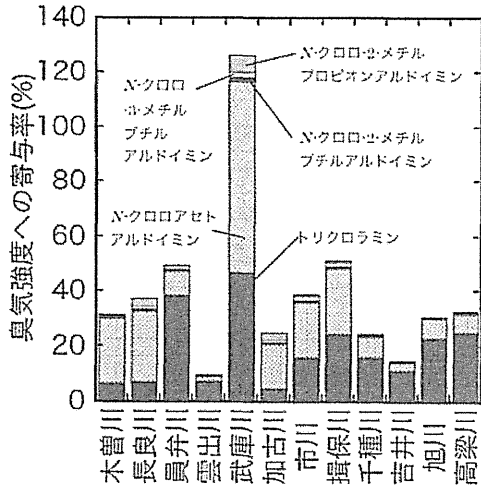


図-6 水道原水ごとの臭気物質の臭気強度への寄与率 (リン酸緩衝液の影響を除いたもの)

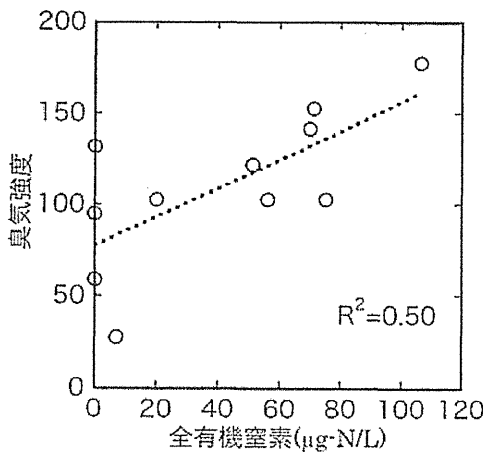


図-7 全有機窒素と臭気強度の関係 (リン酸緩衝液の影響を除いたもの)

また、臭気強度と全有機窒素の間には弱いながらも一定の相関があった(図-7)。これは、カルキ臭生成能を化学分析により評価できる可能性を示している。

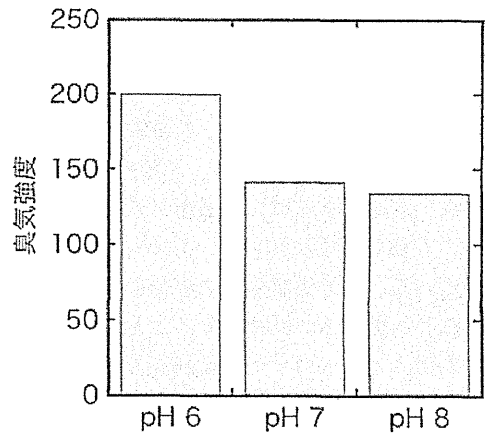


図-8 pHが臭気強度に及ぼす影響

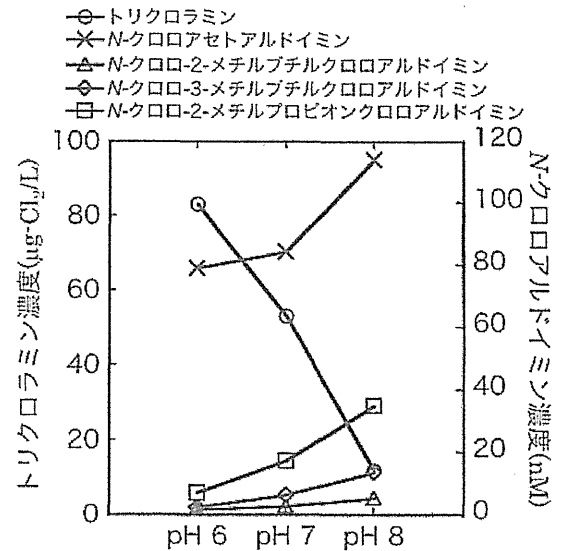


図-9 カルキ臭原因物質濃度のpH依存性

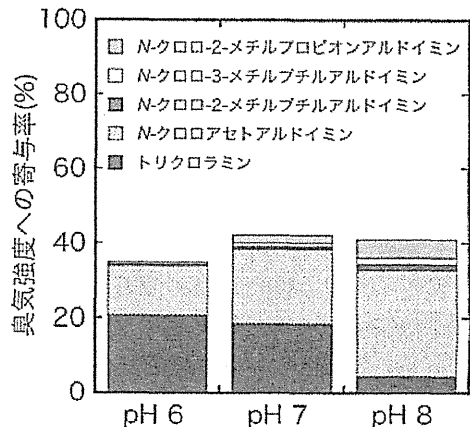


図-10 各pHにおける個別物質のカルキ臭への寄与率

(3) 水質条件とカルキ臭の関係

pHを変化させた場合の臭気強度の変化を図-8に示す。pHが一定であれば次亜塩素酸(HOCl)は、次亜塩素酸イオン(OCl⁻)と平衡状態にある。両者を比較すると、次亜塩素酸の方がハロゲン化剤としての反応性が高いといわれ

ている¹⁹⁾。本実験においてはpHの変化範囲は通常の浄水にあり得る範囲としており、pHが低くなるとアンモニウムイオンに対する塩素化が進み、トリクロラミンの生成量が増加することに対応して¹⁹⁾、臭気強度が大きくなると考えられる。臭気強度を測定した試料から実際に検出したトリクロラミン濃度および生成ポテンシャルとしてのN-クロロアルドイミン濃度のpHによる変化を図-9に示す。上記のように低pH側でトリクロラミン濃度が高く、逆に高pH側になるほどN-クロロアルドイミン濃度が増加していた可能性が高いことがわかる。各pHでのカルキ臭原因物質の臭気強度への寄与率を図-10に示す。pHの変化により、カルキ臭原因物質の生成量も変化するため、トリクロラミンおよびN-クロロアルドイミン個別の臭気強度への寄与率は変化するが、両者を合計した寄与率は大きな変化がないことが分かった。このことから、塩素処理水中のトリクロラミンとN-クロロアルドイミンは、pHの変化により相補的な関係にあるといえる。

臭化物イオン濃度を46 µg/Lから246 µg/Lに増加させた場合、臭気強度が142から189と約33%増加することがわかった。トリクロラミンおよびN-クロロアルドイミン生成量はそれぞれ増加していたが、寄与率に明確な変化が見られなかった。臭気強度が増加した原因は明らかではないが、臭化物イオンが触媒的に働き、ハロゲン化反応が促進されたこと等が考えられる。

原水に塩素処理を行い、遊離残留塩素濃度を変化させたときの臭気強度の変化を図-11に示す。遊離残留塩素濃度が1.0 mg-Cl₂/Lから3.0 mg-Cl₂/Lに増加した場合、臭気強度が約2倍に増加したことから、少なくとも遊離残留塩素濃度1.0 mg-Cl₂/L以上では臭気強度は遊離残留塩素濃度に依存する可能性があることがわかった。遊離残留塩素である次亜塩素酸は臭気物質のひとつであるが、Krasner²⁰⁾は、次亜塩素酸の臭気閾値は0.28 mg-Cl₂/Lと推定しており、約125となる臭気強度の差を説明しきれものではなく(塩素濃度の差2 mg/Lに対応する臭気強度は約7(=2.0/0.28)に過ぎない)、次亜塩素酸そのものが本実験における臭気強度に直接影響を与えている可能性は低いといえる。つまり、遊離残留塩素濃度が増加すれば臭気強度も増加する理由は、次亜塩素酸によるカルキ臭原因物質の生成であることがわかる。次に、原水を希釈あるいは濃縮したときの臭気強度の変化を考える。試料の希釈あるいは濃縮による有機物濃度およびアンモニウムイオン濃度の変化に対して臭気強度は大きく変化しなかった。遊離残留塩素濃度を1 mg-Cl₂/Lとした場合だけでなく、低遊離残留塩素濃度および高遊離残留塩素濃度においても、希釈あるいは濃縮の影響は明確に認められなかった。そこで、遊離残留塩素濃度変化および原水を希釈あるいは濃縮したときのトリクロラミン濃度およびアラ

ニン由来のN-クロロアルドイミン濃度の変化を図-12, 13に示す。残留塩素濃度が高くなるとトリクロラミン濃度が大きく増加し、濃縮した原水を用いるとN-クロロアルドイミン濃度が大きく増加した。従って、水道原水における通常のアンモニウムイオン濃度および有機物量の範囲ではトリクロラミン生成は残留塩素濃度に、アラニン由来のN-クロロアルドイミン濃度は有機物濃度によって

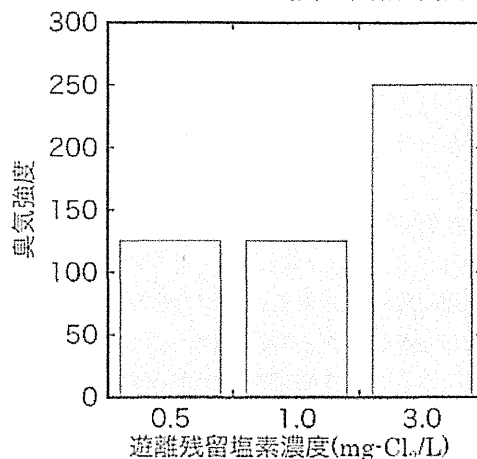


図-11 遊離残留塩素濃度が臭気強度へ及ぼす影響

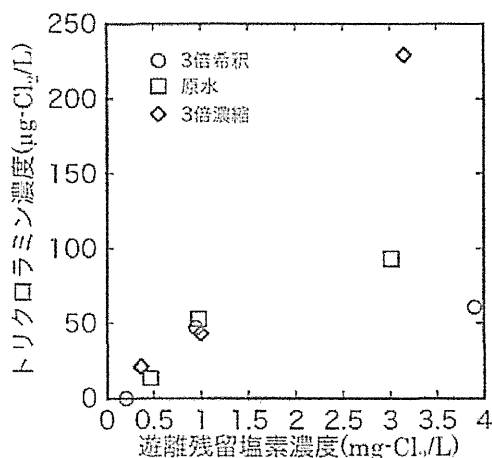


図-12 遊離残留塩素濃度および原水水質によるトリクロラミン濃度の変化

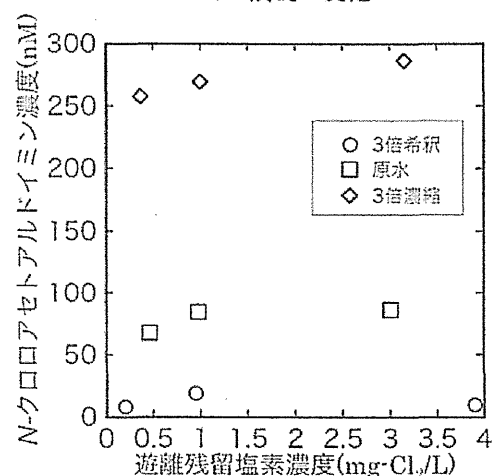


図-13 遊離残留塩素濃度および原水水質によるN-クロロアセトアルドイミン濃度の変化

支配されると考えられる。

5. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

(1) HS-GC/MS法による*N*-クロロアルドイミンの測定方法の検討を行い、測定を行う*N*-クロロアルドイミンのスクリーニングを行った。その結果、アラニン、ロイシン、イソロイシン、バリンおよびフェニルアラニン由来の*N*-クロロアルドイミン分析条件を定めた。

(2) 塩素処理を行った水道原水および水道水中のトリクロロアミンおよび*N*-クロロアルドイミンの測定を行い、カルキ臭の臭気強度に対する寄与率の評価を行った結果、臭気強度と全有機窒素との間には一定の相関があり、全有機窒素によりカルキ臭を評価できる可能性があること、また、塩素処理を行った水道原水におけるカルキ臭の臭気強度に対する寄与率は、トリクロロアミンで約20%、*N*-クロロアセトアルドイミンで10~20%あることを示した。

(3) 水質を変化させた水道原水について塩素処理後のトリクロロアミンおよび*N*-クロロアルドイミンの測定を行い、カルキ臭への寄与率に変化を与える要因を調べることで、トリクロロアミンのように塩素濃度に依存するものと原水の水質に依存するものがあることを示した。

謝辞：有機態窒素の分析に関して、廣瀬一人氏（現 厚生労働省水道課）にご協力いただいた。また、本研究は、厚生労働科学研究補助金地域健康安全・危機管理対策総合研究事業「異臭被害原因物質の同定・評価及び浄水処理工程における挙動並びに低減化に関する研究」の一部として行った。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 内閣府大臣官房政府広報室：水に関する世論調査, 2008.
- 2) Kajino M., Morizane K., Umetani T., Terashima K.: Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Sci. Technol.*, Vol.40, No.6, pp.107-114,1999.
- 3) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. and Cavard, J.: Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, Vol. 39, No. 12, pp. 2636-2642, 2005.
- 4) 村田道拓, 越後信哉, 伊藤禎彦: 促進酸化処理およびイオン交換処理によるカルキ臭低減効果, *環境衛生工学研究*, Vol. 23, No. 3, pp. 27-30, 2010.
- 5) Phattarapattamawong, S.: Control of chlorinous odor in drinking water by oxidation processes and characterization of chlorinous odor precursors by fractionation technique, Ph.D. Thesis, Kyoto University, 2010.
- 6) 青木佑輔, 越後信哉, 大河内由美子, 伊藤禎彦: 酸化処理とイオン交換を利用した水道水のカルキ臭制御, *日本水環境学会年会講演集*, p. 191, 2010.
- 7) 久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦, 大河内由美子, 小坂浩司: 溶存有機物を構成する窒素化合物のカルキ臭生成能, *環境工学研究論文集*, Vol. 47, pp. 93-98, 2010.
- 8) Brosillon, S. a., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Heim, V. and Laplanche, A. : Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks, *Chemosphere*, Vol. 77, No. 8, pp. 1035-1042, 2009.
- 9) Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y. and Asami, M. : Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.*, Vol. 10, No. 1, pp. 23-29, 2010.
- 10) Schürter, L. M., Bachelor, P. P. and Margerum, D. W. : Nonmetal redox kinetics: mono-, di-, and trichloramine reactions with cyanide ion, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 29, No. 4, pp. 1127-1134, 1995.
- 11) 佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 権大維, Phattarapattamawong, S., 村田道拓, 小坂浩司: 極低濃度域カルキ臭原因物質のイオン交換法による制御, *環境工学研究論文集*, Vol. 46, pp. 225-232, 2009.
- 12) 越後信哉, 伊藤禎彦, 宮川幸雄, 谷田慎也: 琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの発生構造, *土木学会論文集*, Vol. 46, No. 4, pp. 218-225, 2009.
- 13) 柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子: 臭気強度(TON)の測定における三点比較法の適用, *水道協会雑誌*, Vol. 78, No. 1, pp. 2-12, 2009.
- 14) Thurman, E. M.: *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Dr W. Junk Publishers, Martinus Nijhoff, 1985.
- 15) Jafvert, C. T. and Valentine, R. L. : Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 3, pp. 577-586, 1992.
- 16) 小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏: アミノ酸の塩素処理によるトリクロロアミンの生成特性, *環境工学研究論文集*, Vol. 47, pp. 99-108, 2010.

- 17) Froese, K. L., Wolanski, A. and Hrudey, S. E.: Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Res.*, Vol. 33, No. 6, pp. 1355-1364, APR 1999.
- 18) Li, J. and Blatchley, Ernest R. III: Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, No. 19, pp. 6732-6739, 2007.
- 19) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂, 東京, 2008.
- 20) Krasner, S.W. and Barrett, S. E.: Aroma and flavor characteristics of free chlorine and chloramines, *Proc. Am. Water Works Assoc. Wat. Qual. Technol. Conf.*, pp. 381-398, 1984.

(2011.5.30 受付)

Contributions of Odorous Substances to the Chlorinous Odor of Chlorinated Water

Naoyuki SATOH, Shinya ECHIGO², Sadahiko ITOH², and Koji KOSAKA³

¹ Kanagawa Water Supply Authority

² Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

³ Department of Environmental Health, National Institute of Public Health

Chlorinous odor is a major concern of water consumers even in the areas covered by advanced drinking water treatment systems. Among the various odorous compounds in drinking water, trichloramine and *N*-chloroaldimines are believed to be major contributors to chlorinous odor. In this study, the contributions of these compounds were evaluated with a headspace-GC/MS technique. It was found that the contributions of trichloramine and *N*-chloroacetalimine were approximately 20% and 10-20%, respectively.

浄水酸化処理過程におけるアミノ酸の挙動： カルキ臭に及ぼす影響

久本 祐資¹・越後 信哉^{2*}・伊藤 禎彦²

¹メタウォーター株式会社 (〒191-8502 東京都日野市富士町1番地)

²京都大学大学院 地球環境学堂 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1棟)

* E-mail: echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp

我が国の浄水処理過程では塩素処理が行われているが、塩素消毒により発生するカルキ臭が水道水離れを引き起こす原因となっている。遊離アミノ酸は塩素処理によりカルキ臭原因物質に変換される。しかし結合アミノ酸については塩素処理、酸化処理での挙動は明らかになっていない。そこで本研究では、ジペプチドの塩素処理後の臭気強度と臭気物質について調査し、酸化処理における遊離アミノ酸と結合アミノ酸の挙動を検討した。ジペプチドの塩素処理に由来する臭気はジペプチド濃度が高くなるにつれて臭気強度が高くなるが、カルキ臭原因物質のトリクロラミンはジペプチドから生成されないことを示した。さらに酸化処理により結合アミノ酸は減少するが、遊離アミノ酸が増加する場合があることを示した。

Key Words : chlorinous odor, free amino acids, combined amino acids, ozonation

1. はじめに

我が国の浄水処理過程では、水道水の微生物学的安全性確保のために、塩素消毒が広く用いられている。その一方で、塩素消毒に由来する消毒副生成物やカルキ臭が水道水の安全性や快適性に関する利用者の不安・不満の一因となっていることも事実である。

水道原水中の溶存有機物は複雑な混合物であるが、これらを構成する化合物のうち、重要と考えられる物質群の一つがアミノ酸である。アミノ酸は原水中に普遍的に存在し、浄水処理プロセス中でも残存する¹⁾。これまでの調査により遊離アミノ酸は塩素処理により、カルキ臭原因物質といわれているトリクロラミン(NCl₃)に変換される²⁾。また、特定の遊離アミノ酸の塩素処理により、臭気閾値の低いアルデヒドやクロロアルドイミンも生成されることが知られている³⁾。さらに、遊離アミノ酸のカルキ臭生成能は他の含窒素化合物に比べて高い⁴⁾。

このように遊離アミノ酸はカルキ臭原因物質前駆体として重要だと考えられる。しかし、結合アミノ酸については、最も構造が簡単な結合アミノ酸の一種であるジペプチドについて低濃度 (0.1 μM) では塩素処理により臭気を生成しないことが報告されているのみで⁵⁾、塩素処理後の臭気強度や生成物質について十分に明らかになっ

ていない。また、我が国では国外に比べて遊離・結合アミノ酸濃度が高い傾向にあること⁶⁾、および結合アミノ酸は遊離アミノ酸の20倍以上の濃度で存在することを考慮すると結合アミノ酸もカルキ臭原因物質として無視できない物質群である可能性がある。

また遊離アミノ酸はオゾンとの反応性が高く、塩素処理後の臭気も減少するが、ジペプチドはオゾン処理によりカルキ臭生成能が高くなる場合もある⁶⁾。

そこで本研究では、結合アミノ酸の例として比較的高濃度のジペプチドを取り上げ、そのカルキ臭生成能とカルキ臭原因物質であるトリクロラミンの生成特性について調査した (注: モノクロラミンやジクロラミンの臭気閾値はトリクロラミンの100倍程度あるいはそれ以上高いため遊離残留塩素存在下では、無視できると考え考察対象から除外した)⁷⁾。加えて、オゾン処理によるジペプチドと遊離アミノ酸の挙動について比較を行った。さらに、実際の環境水や下水処理水に対してオゾン処理およびオゾン/真空紫外線処理(O₃/VUV処理)を行い、酸化処理がアミノ酸の形態や挙動に及ぼす影響について考察した。

2. 実験方法

本研究は(1)ジペプチドの塩素処理後の臭気強度、トリクロロミン生成量、(2) オゾン処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化、(3) 酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化から構成される。以下それぞれについて実験方法を述べる。分析方法は(4)にまとめた。

(1)ジペプチドの塩素処理後の臭気強度(カルキ臭生成能)、トリクロロミン生成量

a) 対象物質と試薬

ジペプチドのカルキ臭生成能の評価では、遊離アミノ酸の中でカルキ臭生成能が高いロイシン(Leu)[ⓐ]の二量体(以下Leu-Leu, BACHEM)を対象物質に選定した。トリクロロミン生成量の評価では、ロイシンの二量体に加えてカルキ臭生成能が高いフェニルアラニン(Phe)[ⓑ]、水道原水中において存在量が多かったアラニン(Ala)[ⓒ]の二量体(以下それぞれPhe-PheおよびAla-Ala、いずれもBACHEMより購入)についても検討した。また、比較のため、これらのジペプチドを構成する遊離アミノ酸(和光純薬試薬特級)についても調査した。pH調整用リン酸緩衝液の調製にはリン酸二水素カリウム(和光純薬試薬特級)とリン酸水素二ナトリウム(和光純薬試薬特級)を用いた。塩素処理には次亜塩素酸ナトリウム(和光純薬化学用)を用いた。なお、水溶液の調製や希釈はMILLIPORE社製のMilli-Q Academic A10で精製した超純水を用いた。

b) 塩素処理後の臭気強度

Leu-Leuを0.1, 1, 5 μM の3段階の濃度に調製した。この後、リン酸緩衝液を0.1 mMになるように添加し、pHを7.0に調整した。次に1日後の遊離残留塩素濃度が1 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、100 mLメスフラスコにヘッドスペースが出来るだけ小さくなるように注入し、密栓し、常温暗所で保存した。1日後、官能試験を行い、臭気強度を測定した。

c) 塩素処理後のトリクロロミン生成量

まず、対象物質10 μM の水溶液を調製した。これにリン酸緩衝液を1 mMになるように添加し、pHを7.0に調整した。次に1日後の遊離残留塩素濃度が1 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、100 mLメスフラスコにヘッドスペースが出来るだけ小さくなるように注入し、密栓の上、常温暗所で保存した。1日後、HS-GCMS法によりトリクロロミン濃度を測定した。塩素消費量は(注入塩素濃度 - 遊離残留塩素濃度) $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ として求めた。またロイシンとフェニルアラニンについてはLC-MSMSを用いて塩素処理による対象物質の濃度変化を追跡した。

(2) オゾン処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化

a) 対象物質と試薬

遊離アミノ酸の中でカルキ臭生成能が高いロイシン(Leu)[ⓐ]とフェニルアラニン(Phe)[ⓑ]の二量体(Leu-Leu, Phe-Phe, BACHEM)および遊離アミノ酸を対象物質に選定した。リン酸緩衝液に用いた試薬、水溶液の調製や希釈に用いた超純水は(1)と同様である。

b) 実験手順

まず対象物質10 μM の水溶液を調製し、リン酸緩衝液を1 mMになるように添加し、pHを7.0に調整した。調製した溶液にオゾンガスを半回分式で注入率10 $\text{mg-O}_3/\text{L}$ になるように送入し、10分間静置した(オゾン処理の詳細はc)を参照)。スクリュウキャップ付きガラス瓶にヘッドスペースが出来るだけ小さくなるように密栓し、分析時まで試水の質的变化を避けるために冷蔵保存した。オゾン処理した試料をLC-MSMSを用いてジペプチドと遊離アミノ酸の濃度を測定した。

c) オゾン処理

オゾンガスは高純度酸素(JAPAN AIR GASES)を原料に、オゾン発生器(AZH-3S, 浜松ベジタブル)を用いて生成させた。オゾン発生器に流入する酸素ガス圧および流量は定流量弁付き流量計(RK2503F, KOFLOC)を用いて、それぞれ0.2 MPa, 0.4 L/minに調整した。

(3) 酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化

a) 対象物質と試薬

対象としたアミノ酸は、タンパク質を構成する20種類の α -アミノ酸のうちアスパラギン、グルタミン、トリプトファン、システインを除く α -アミノ酸16種類と β -アラニンである。4つのアミノ酸を除外した理由は、塩酸による加水分解によりアスパラギン、グルタミン、システインはそれぞれアスパラギン酸、グルタミン酸、システニンに変換され、トリプトファンは酸化されてしまうためである。アミノ酸標準液には、アミノ酸混合標準液B型(和光純薬)およびAN-II型(和光純薬)を用いた。標準液希釈液には0.25 mol-Li/Lクエン酸リチウム緩衝液(和光純薬、アミノ酸自動分析用)を用いた。水溶液の調製や希釈に用いた超純水は(1)と同様である。

b) 実験手順

2010年11月15日に枚方大橋左岸の淀川表流水、琵琶湖南湖水、下水処理場放流水(A下水処理場放流口直下にて)を採水し、回分式の処理方式でオゾン処理を行った後、処理前後の遊離アミノ酸、総アミノ酸を測定し、それぞれのアミノ酸の増減を調査した。さらに、2011年9月19日に淀川表流水を採水し、半回分式の処理方式で O_3/VUV 処理を行い、同様にアミノ酸を測定した。各処理については以下に個別に示す。

c) オゾン処理

酸素ガスおよび発生器は(2)と同様である。超純水にオゾンガスを数時間水冷しながら送入し、高濃度のオゾン水(15.6 mg-O₃/L)を調製した上で、それぞれの試料にオゾン濃度1mg-O₃/Lになるようオゾン水を注入した。試料は100 mLメスフラスコにヘッドスペースができるだけ小さくなるように密栓した。

d) O₃MUV処理

酸素ガスおよび発生器は(2)と同様である。これにテフロンチューブで紫外線照射装置(NPU-1/2SP, 日本フォトサイエンス)に接続した。用いた紫外線ランプは185, 254 nmを主波長にもつもの(AY-11, 日本フォトサイエンス)である。紫外線ランプは254 nmの波長が185 nmの波長より大きく、光路長は37.5 mm, ランプ電力は16 W, ランプ電流は0.4 Aのものを用いた。またマグネットポンプ(TWAKI)を用いて4.5 L/minで試料を散気管と照射装置の間で循環させて処理を行った。オゾン注入率は3.0 mg-O₃/Lとした。

表-1 トリクロラミン分析条件

GC部	GC-2010(島津製作所)
カラム	DB-1MS(0.25 mm i.d. x 30 m, 0.25 μm, Agilent)
キャリアガス	He(全流量5.2 mL/min)
圧力	119.2 kPa
試料導入方式	スプリットレス(0.3 min, スプリット比2.0)
試料注入量	1 mL(マニユアルインジェクション)
試料導入部温度	40 °C
オープン温度	32 °C(3 min) → 30 °C/min → 80 °C(0.5 min)
MS部	GCMS-QP2010 Plus(島津製作所)
イオン化法	EI+
測定モード	SIM
トリクロラミン m/z	84(定値イオン), 119, 86(確認イオン)
内標準物質 m/z	100(定値イオン), 84(確認イオン)
イオン源温度	200 °C
インターフェース温度	150 °C

表-2 LC-MS/MSによるアミノ酸分析条件

機種	Prominence 20A(島津製作所)
カラム	Kinetex C-18 (2.6 μm 2.1x50 mm)
カラム温度	40 °C
LC部 サンプルクーラー温度	15 °C
注入量	1 μL
移動相	0.1% ギ酸/アセトニトリル
流速	0.4 mL/min
測定時間	6 min
機種	API-4000 Q TRAP(AB SCIEX)
イオン化法	ESI+
カーテンガス	50 psi
MS/MS部 イオンスプレー電圧	5500 V
ターボイオンスプレー温度	700 °C
ネブライザーガス圧	50 psi
ターボガス圧	70 psi
コリジョンガス	5

表-3 LC-MS/MSによるアミノ酸分析のMRM条件

	Leu	LeuLeu	Phe	PhePhe
Q1 / Q3	132.199 /86.00	166.147 /119.900	245.215 /86.100	313.168 /120.200
DP (V)	31	46	61	66
CE (V)	17	19	25	29
CXP (V)	14	20	6	18
EP (V)	10	10	10	10

(4) 分析方法

塩素処理後の臭気強度は三点比較法による官能試験を用いて行った⁶⁹⁾。また、トリクロラミン濃度はHS-GCMS法により測定を行った。測定条件は小坂らの方法¹⁰⁾を参考に最適化を行った(表-1)。

ロイシンとフェニルアラニンのジペプチドおよび遊離アミノ酸の測定にはLC-MS/MSを用いた。分析条件、MRM条件(第1MSと第2MSで選択するm/zの組み合わせのこと。MRMとはMultiple Reaction Monitoringの略)を表-2, 表-3にそれぞれ示す。HPLCによる分離はアイソクラティック分析で行い、0.1%ギ酸とアセトニトリルをそれぞれ90%と10%として測定した。

環境水及び下水処理放流水やその酸化処理後の遊離アミノ酸濃度はHPLC-ポストカラム誘導体化法(Prominence アミノ酸分析システム, 島津製作所)によって測定した⁷⁾。遊離アミノ酸については、前処理として試験管エバポレータ(TVE-1000, EYELA)で40 °Cにて5倍濃縮した。総アミノ酸については6 N塩酸中で20時間、110 °Cにて加水分解の後、遊離アミノ酸として測定した。

TOCはTOC-VCSN(島津製作所)を用いて、NPOC法により測定した。遊離残留塩素濃度はDPD/FAS滴定法、気相、液相オゾン濃度はそれぞれヨウ素滴定法、インディゴ法によって測定した。アンモニウムイオン濃度はIC-ポストカラム誘導体化法により測定した¹⁰⁾。

3. 実験結果と考察

(1) ジペプチドの塩素処理後の臭気強度

ジペプチドの塩素処理後の臭気強度を図-1に示す(各2回の幾何平均値)。0.1 μMのLeu-Leuでは既存の研究⁹⁾と同様に、塩素処理後の臭気強度は高くなり、リン酸緩衝液を塩素処理した場合の臭気と同等であった。

一方、0.1 μMのLeu(遊離)では塩素処理後の臭気強度は高く(臭気強度69)⁹⁾、遊離アミノ酸と比較してジペプチドのカルキ臭生成能は低かった。しかし、より高濃度のLeu-Leuでは塩素処理後に臭気が強くなり、濃度が高くなるにつれて臭気強度が高い値を示した。つまり、0.1 μM Leu-Leuの塩素処理後の臭気強度が低かった原因

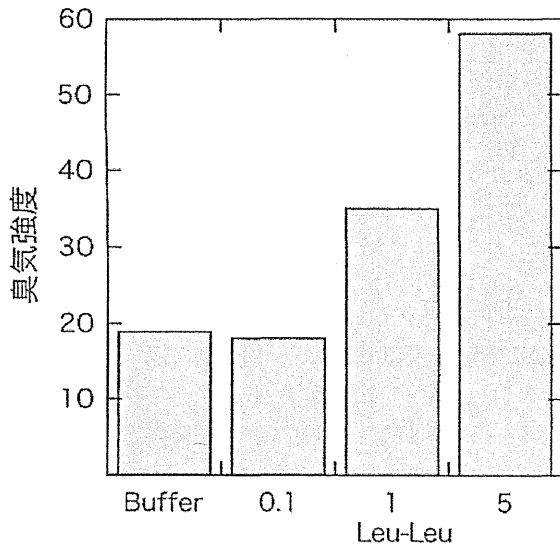


図-1 ジペプチドの塩素処理後の臭気強度(X軸は濃度(μM), Bufferはリン酸緩衝液を塩素処理したもの)

は、Leuに比べて塩素処理による生成物の臭気閾値が高かったためと考えられる。なお、Bufferについても一定の臭気強度を示したが、これは遊離残留塩素自体と、緩衝液中に存在する微量のアンモニアと塩素の反応により生成したトリクロロミンによるものと考えられる。また、我が国の水道原水中の総アミノ酸濃度と比較すると1 μMは一般的な濃度であり、5 μMを超える場合もある。水道原水中に結合アミノ酸がジペプチドのような低分子で多く存在している場合、結合アミノ酸もカルキ臭原因物質として重要な物質群となりうることを指摘できる。

(2) ジペプチドの塩素処理後のトリクロロミン生成量

ジペプチドの塩素処理後のトリクロロミン生成量を図-2に示す(2回の算術平均)。また、塩素消費量を表-4、塩素処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化を表-5に示す。塩素処理によって遊離アミノ酸が消失したのに対し、ジペプチドは半減程度であった。また、塩素消費量が遊離アミノ酸に比べてジペプチドは若干低いことから、ペプチド結合の開裂反応は緩慢であると考えられた。遊離アミノ酸は塩素処理により数10 μg/Lのトリクロロミンを生成したのに対し、ジペプチドから生成量はプランクと同程度であった。

10 μMと高濃度のジペプチドからトリクロロミンが生成されなかったことを考慮すると、主要なカルキ臭原因物質とされる水道水中のトリクロロミンはアンモニア由来、または遊離アミノ酸のようなアミノ基をもつ低分子化合物にのみ由来すると推定された。

その一方で、(1)で述べたようにジペプチドについても一定濃度存在する場合、カルキ臭の生成に至る。このことから、ジペプチドの塩素処理によるカルキ臭原因物

表-4 ジペプチドの塩素消費量

溶液	塩素消費量 (mg-Cl ₂ /L)	塩素添加量 (mg-Cl ₂ /L)	遊離残留塩素 (mg-Cl ₂ /L)
Ala	1.78	2.76	0.98
Leu	1.62	2.62	1
Phe	1.92	2.97	1.05
Ala-Ala	1.49	2.5	1.01
Leu-Leu	1.41	2.41	1
Phe-Phe	1.13	2.12	0.99

表-5 塩素処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化

溶液	処理前濃度(μM)	処理後濃度(μM)
Leu	10	0.47
Leu-Leu	10	5.00
Phe	10	<0.1
Phe-Phe	10	4.85

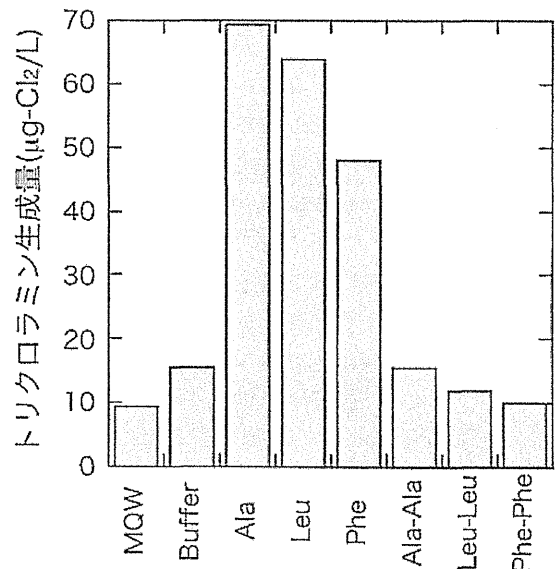


図-2 ジペプチド、遊離アミノ酸の塩素処理後のトリクロロミン生成量(アミノ酸、ジペプチドの初期濃度は10 μM。MQW, Bufferはそれぞれ超純水、1 mMリン酸緩衝液を塩素処理したときの生成量。NCl₃基準の濃度(μg/L)への変換には1.7を乗ずればよい)

表-6 オゾン処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化

溶液	処理前濃度(μM)	処理後濃度(μM)	生成物(μM)
Leu	10	0.47	
Leu-Leu	10	0.13	Leu: 0.06
Phe	10	<0.1	
Phe-Phe	10	<0.1	

質はトリクロロミン以外の化合物であると推定できる。つまり、結合アミノ酸濃度が高い場合のカルキ臭原因物質を考える際には、トリクロロミン以外の物質の寄与にも十分注意を払う必要がある。

(3) オゾン処理によるジペプチドの分解特性

オゾン処理によるロイシンとフェニルアラニンの遊離アミノ酸およびジペプチドの変化を表-6に示す。遊離アミノ酸とジペプチドのどちらもオゾン処理によって大幅に減少した。この結果はアミノ基とオゾンの反応性が非常に高い¹⁹⁾ことを反映したものと考えられる。またフェニルアラニンおよびそのジペプチドの方がロイシンの減少率よりも大きかったが、これはフェニルアラニンの場合、芳香環とも反応したためと考えられる。

注目すべき点は、ロイシンについては、オゾン処理によりジペプチドからわずかながら遊離アミノ酸のロイシンが生成したことである。これはオゾン処理によってペプチド結合が開裂し、遊離アミノ酸を生成する可能性を示すものである。つまり、オゾン処理によってカルキ臭生成能が完全には消失しない¹⁸⁾¹⁹⁾理由の一つとして、遊離アミノ酸のようなカルキ臭生成能が高い低分子物質が生成されたことがあげられる。

(4) 酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化

前項で酸化処理により結合アミノ酸から遊離アミノ酸が生成し、それがカルキ臭に寄与する可能性を指摘した。そこで、淀川表流水、琵琶湖南湖水、下水処理場放流水のオゾン処理(回分式)による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化、淀川表流水のO₃/VUV処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化を調査した(表-7、図-3)。

オゾン処理を行うことで、遊離アミノ酸は増加し、総アミノ酸は減少した。遊離アミノ酸とオゾンとの反応性が高く、遊離アミノ酸はオゾンと反応することで減少するが、それ以上に遊離アミノ酸への分解が行われていると考えられた。オゾン処理後に増加した遊離アミノ酸はグリシン(Gly)、セリン(Ser)、アラニン(Ala)、アスパラギン酸(Asp)、トレオニン(Thr)であった。特にグリシン、セリン、アラニンは遊離アミノ酸の中でも国内の実態調査で検出濃度の高い遊離アミノ酸⁷⁾であった。(3)でロイシンのジペプチドとオゾンが反応することで遊離アミノ酸のロイシンが生成されたが、フェニルアラニンのジペプチドからは遊離アミノ酸のフェニルアラニンは生成されなかった。つまり、アミノ酸の種類によって、オゾン処理による結合アミノ酸から遊離アミノ酸の生成量が異なることを示している。

また、強い酸化処理の例としてO₃/VUV処理を行ったが、この場合にも遊離アミノ酸が増加し、総アミノ酸が

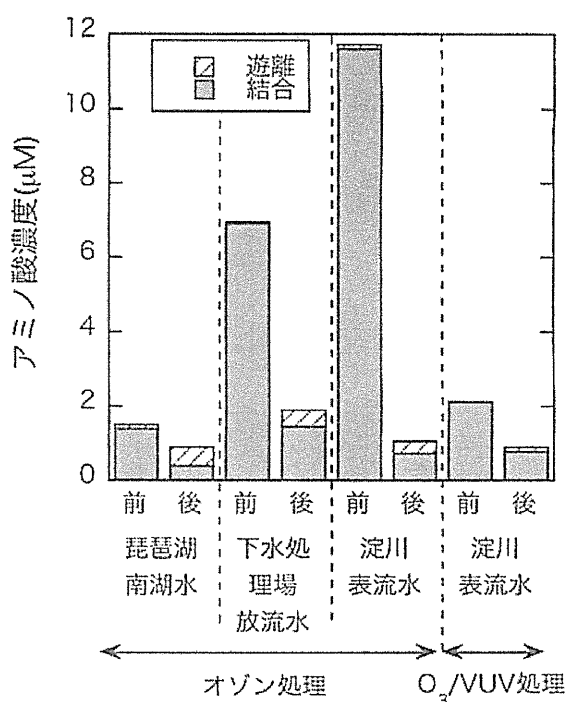


図-3 酸化処理によるアミノ酸の変化

(図中の結合は、結合アミノ酸のことで、総アミノ酸濃度から遊離アミノ酸濃度を引いたもの)

表-7 酸化処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化 (単位:μM)

		淀川表流水		琵琶湖水		下水処理水		淀川表流水	
		オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独	オゾン/紫外線	オゾン/紫外線	
		処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
Asp	遊離	<0.006	0.028	<0.006	0.036	<0.006	0.028	<0.006	<0.006
	総	1.25	<0.03	0.20	<0.03	0.30	<0.03	0.18	0.06
Thr	遊離	0.01	0.021	<0.006	0.03	<0.006	0.029	<0.006	<0.006
	総	0.51	<0.03	0.16	<0.03	0.28	<0.03	0.07	<0.03
Ser	遊離	0.041	0.112	0.038	0.171	0.011	0.156	<0.004	0.026
	総	1.36	0.13	0.2	0.24	0.49	<0.02	0.17	0.16
Glu	遊離	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
	総	1.55	0.12	0.16	<0.03	0.75	0.17	0.17	0.07
Pro	遊離	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	総	0.13	<0.05	<0.05	<0.05	0.28	<0.05	0.12	0.13
Gly	遊離	0.028	0.076	0.03	0.111	0.022	0.099	0.007	0.058
	総	2.52	0.51	0.39	0.46	2.08	0.67	0.47	0.197
Ala	遊離	0.016	0.039	0.023	0.06	<0.006	0.057	<0.006	0.023
	総	0.94	0.23	0.25	0.19	0.94	0.40	0.38	0.19
Val	遊離	<0.006	<0.006	<0.006	0.018	<0.006	0.019	<0.006	<0.006
	総	0.48	<0.03	<0.03	<0.03	0.34	0.16	0.10	<0.03
Ile	遊離	<0.006	0.015	<0.006	0.017	<0.006	0.015	<0.006	<0.006
	総	0.70	<0.03	<0.03	<0.03	0.48	0.14	0.15	<0.03
Leu	遊離	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
	総	0.81	<0.03	0.13	<0.03	0.54	<0.03	0.18	0.08
Tyr	遊離	<0.006	0.01	0.01	0.016	<0.006	0.013	<0.006	<0.006
	総	0.40	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Phe	遊離	<0.004	0.006	<0.004	0.009	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	総	0.31	<0.02	<0.02	<0.02	0.08	<0.02	0.07	<0.02
β-Ala	遊離	<0.004	0.006	<0.004	<0.004	0.015	<0.004	<0.004	0.013
	総	0.17	<0.02	<0.02	<0.02	0.24	0.20	0.05	<0.02
His	遊離	<0.004	0.021	<0.004	0.028	0.01	0.032	<0.004	<0.004
	総	0.14	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.15	<0.02	<0.02
Lys	遊離	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
	総	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.16	<0.03	<0.03	<0.03
合計	遊離	0.095	0.334	0.101	0.496	0.138	0.448	0.007	0.119
	総	11.65	0.99	1.49	0.88	6.86	1.88	2.11	0.89

減少する傾向は同様であった。

以上の結果は、実際の水道原水中に酸化処理により遊離アミノ酸に変換される化合物群が存在することを示すものである。

4. まとめ

以下に本研究で得られた知見をまとめる。

(1) ジペプチドの塩素処理に由来する臭気は濃度が高くなるにつれて (1 μM 以上で) 強くなった。結合アミノ酸が、ジペプチドのように比較的小さな分子で存在している場合、カルキ臭への寄与が無視できないことが示唆された。

(2) カルキ臭原因物質であるトリクロラミンは、10 μM ジペプチドの塩素処理によって生成されることはなかった。水道水中のトリクロラミンはアンモニア由来もしくは遊離アミノ酸のようなアミノ基をもつ低分子化合物由来と推定された。

(3) 遊離アミノ酸、ジペプチドはオゾン処理により大幅に減少した。ロイシンについては、ジペプチドのオゾン処理により遊離アミノ酸がわずかながら生成した。

(4) 環境水に酸化処理することにより、結合アミノ酸は大きく減少し、遊離アミノ酸は増加した。つまり、酸化処理によりカルキ臭生成能が高い遊離アミノ酸が生成され、完全にカルキ臭が消失しない原因と考えられた。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金(健康安全・危機管理対策総合研究事業)「異臭被害原因物質の同定・評価及び浄水処理工程における挙動並びに低減化に関する研究」の一部として行った。

参考文献

1) Thurman, E. M. : Organic geochemistry of natural waters, Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, 1985.

- 2) Dotson, A. and Westerhoff, P. : Occurrence of amino acids during drinking water treatment, *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol. 101, No. 9, pp. 101-113, 2009.
- 3) Kajino, M., Morizane, K., Umetani, T. and Terashima, K. : Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Sci. Technol.*, Vol. 40, No. 6, pp. 107-114, 1999.
- 4) Froese, K. L., Wolanski, A. and Hrudey, S. E. : Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Res.*, Vol. 33, No. 6, pp. 1355-1364, 1999.
- 5) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. and Cavard, J. : Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, Vol. 39, No. 12, pp. 2636-2642, 2005.
- 6) 久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦, 大河内由美子, 小坂浩司 : 溶存有機物を構成する窒素化合物のカルキ臭生成能, 環境工学研究論文集, Vol. 47, pp. 99-108, 2010.
- 7) 久本祐資, 中村怜奈, 小坂浩司, 越後信哉, 大河内由美子, 浅見真理, 伊藤禎彦 : 水道原水中のアミノ酸の存在実態, 土木学会論文集G(環境), Vol. 67, No. 7, pp. III_23-III_30, 2011.
- 8) Phattarapattamawong, S. : Control of chlorinous odor in drinking water by oxidation processes and characterization of chlorinous odor precursors by fractionation technique, Ph. D. thesis, Kyoto University, 2009.
- 9) 柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子 : 臭気強度(TON)の測定における三点比較法の適用, 水道協会雑誌, Vol. 78, No. 1, pp. 2-12, 2009.
- 10) 小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏 : アミノ酸の塩素処理によるトリクロラミン生成特性, 環境工学研究論文集, Vol. 47, pp. 93-98, 2010.
- 11) 佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 権大維, Phattarapattamawong, S., 村田道拓, 小坂浩司 : 極低濃度域カルキ臭原因物質のイオン交換法による制御, 環境工学研究論文集, Vol. 46, pp. 225-232, 2009.
- 12) 日本オゾン協会 : オゾンハンドブック, サンユー書房, 1993.
- 13) 青木佑輔, 越後信哉, 大河内由美子, 伊藤禎彦 : 酸化処理とイオン交換処理を利用した水道水のカルキ臭制御, 日本水環境学会年会講演集, Vol. 44, p. 191, 2010.

(2012.5.25受付)

Amino Acids in Drinking Water Oxidation Processes: Effects to Chlorinous Odor

Yusuke HISAMOTO¹, Shinya ECHIGO² and Sadahiko ITOH²

¹METAWATER Co., Ltd.

²Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

Chlorinous odor produced during drinking water chlorination is one of the major factors governing the customer satisfaction on drinking water quality. While free amino acids are known to produce chlorinous odor compounds, little information is available on the importance of combined amino acid. It was found that dipeptide can be a major source of chlorinous odor at high concentration, but, unlike free amino acids, the major odor compound produced was not trichloramine. Also, it was shown that some combined amino acids are transformed to free amino acids in oxidation processes (ozonation and advanced oxidation processes).

塩素処理によるトリクロロミン生成能と 一般水質項目との関係

中村 怜奈^{1,2}・小橋川 直哉^{1,3}・小坂 浩司^{1*}・久本 祐資⁴・
越後 信哉⁵・浅見 真理¹・秋葉 道宏⁶

¹国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究分野 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

²横浜市水道局 (〒231-0017 神奈川県横浜市中区港町1-1)

³厚生労働省健康局水道課 (〒100-8916 東京都千代田区霞ヶ関1-2-2)

⁴京都大学大学院工学研究科 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂C1)

⁵京都大学大学院地球環境学堂 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂C1)

⁶国立保健医療科学院 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

* E-mail: kosaka@niph.go.jp

カルキ臭の主要な原因物質の一つであるトリクロロミンについて、原水中での生成能を評価するとともに、トリクロロミン生成への共存物質の影響について評価した。15原水のトリクロロミン生成能は6~140 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ の範囲であった。一般水質項目との関係について検討したところ、アンモニア態窒素濃度と関連性が認められた。また、アンモニア態窒素濃度が同じ場合、アンモニウム水溶液中のトリクロロミン生成能の方が原水中よりも大きい値であった。アンモニウム水溶液、グリシン水溶液に天然有機物 (NOM) が共存した場合、トリクロロミン生成能は低下したことから、NOMにはトリクロロミンの生成を低下させる影響があることがわかった。対象としたNOMのうち、ボニー湖フルボ酸はトリクロロミン前駆物質でもあった。アンモニウム水溶液、グリシン水溶液に臭化物イオンが共存した場合、トリクロロミン生成能は低下した。一方、NOM共存下で臭化物イオンを添加した場合、アンモニウム水溶液ではその影響は認められなかった。グリシン水溶液の場合、50 $\mu\text{g/L}$ までは影響しなかったが、200 $\mu\text{g/L}$ ではトリクロロミン生成能が若干低下した。原水に臭化物イオンを添加した場合、トリクロロミン生成能は影響を受けなかった。

Key Words : trichloramine, chlorinous odor, ammonia, glycine, natural organic matter, bromide ion

1. はじめに

トリクロロミンは、無機クロロミン類の一種であり、塩素とアンモニア¹⁾³⁾あるいは一部の含窒素有機化合物 (アミノ酸、尿素等)⁴⁾⁷⁾との反応によって生成する。トリクロロミンは、水道水中に存在し、カルキ臭の主要な原因物質の一つであることが知られている⁸⁾⁹⁾。このため、トリクロロミンは、水質基準項目や水質基準関連項目ではないものの、おいしい水づくりの観点から注目されている⁹⁾¹⁰⁾。無機クロロミン類のうちジクロロミンもカルキ臭の原因物質ではあるが、トリクロロミンの方が臭気の閾値が小さいことが報告されている¹¹⁾。また、トリクロロミンは、プールでの目や上気道への刺激の原

因物質であると考えられている⁷⁾。

これまで、トリクロロミンの生成特性は、塩素とアンモニアとの反応については、様々な検討が行われてきた。JafvertおよびValentine³⁾は、トリクロロミンを含む無機クロロミン類の生成特性について検討し、アンモニア、塩素、無機クロロミン類の反応機構について提案している。また、田中ら³⁾は、塩素処理条件や水質 (水温、pH等) のトリクロロミン生成への影響について報告している。

塩素と含窒素有機化合物との反応によるトリクロロミンの生成については、塩素とアンモニアとの場合のような詳細な反応機構については報告は行われていないものの、塩素添加量とトリクロロミン生成量との関係⁴⁾⁵⁾や、

トリクロロミン変換率⁹⁾等について報告が行われている。環境水の塩素処理によるトリクロロミン生成¹²⁾、浄水や水道水中のトリクロロミン濃度^{13)~15)}についても、幾つか報告がある。環境水の塩素処理水中のトリクロロミン濃度と臭気強度との関係について評価したところ、両者に関連性は認められなかったものの、臭気強度に対するトリクロロミンの寄与は、*N*-クロロアルドイミン類に比較して大きく、平均で約19%であったとの報告もある¹²⁾。しかし、環境水中の塩素処理によるトリクロロミンの生成については、一部の地域の水¹²⁾についての報告はあるが、全国的な状況については明らかとなっていない。また、一般水質項目との関係についての検討も限定的である¹²⁾。これらの点について、より詳細な知見が得られれば、トリクロロミンの生成特性を理解し、その制御を考える上で有用な情報となると考えられる。このとき、トリクロロミン生成に対する共存物質の影響についての知見も重要であると考えられるが、同様に情報は限定的である。

本研究では、全国15浄水場の原水を対象に塩素処理によるトリクロロミンの生成について、その濃度範囲について検討するとともに、一般水質項目との関係について評価を行った。また、トリクロロミンの生成におよぼす天然有機物(NOM)の共存影響について検討した。臭化物イオンが存在すると、その濃度に応じて次亜塩素酸は次亜臭素酸へと変換することが知られている。トリクロロミン生成への臭化物イオンの共存影響についても検討した。なお、トリクロロミンの生成は、その生成能によって評価した。

2. 実験方法

(1) 試薬および保存溶液

塩化アンモニウムはSigma-Aldrichから、17種のアミノ酸は和光純薬から購入した。17種のアミノ酸は、タンパク質を構成する20種の α -アミノ酸のうち、酸処理によって分解することが知られているアスパラギン、グルタミン、トリプトファン、システインを除く16種と β -アラニンである。次亜塩素酸ナトリウム溶液(ツルクロンTW)は、鶴見曹達から入手した。スワニー川NOM(SRNOM)、ノルディック貯水池NOM(NRNOM)、スワニー川フルボ酸(SRFA)、ノルディック水中フルボ酸(NRFA)およびポニー湖フルボ酸(PLFA)は、国際腐植物質学会(IHSS)から購入した。各溶液の調製には、Gradient A10(Millipore)で精製した超純水を用いた。

トリクロロミン標準原液の作成方法は既報のとおりで

ある⁹⁾。すなわち、30°Cのウオーターバス中でpH 6.0の5 mMりん酸緩衝液に、攪拌しながら塩化アンモニウムにより作成したアンモニウム水溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液を1:3.15 mol/molとなるように加えることで作成した。標準原液中のトリクロロミン濃度は*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン(DPD)と第一アンモニウム硫酸(FAS)を用いた滴定法(DPD/FAS滴定法)¹⁶⁾で測定した。トリクロロミン標準原液は実験日ごとに作成した。

(2) 原水中のトリクロロミン生成能

2010年9月および2011年1月に、表流水を水源とする全国15浄水場(A~O浄水場)の原水を採取し、原水中の塩素処理によるトリクロロミン生成能について評価を行った。また、0.02~0.3 mg N/Lのアンモニウム水溶液中のトリクロロミン生成能についても検討した。

塩素処理によるトリクロロミンの生成能の測定条件は、上水試験方法を参考にした¹⁷⁾。塩素との反応時間は24時間とし、24時間後の遊離塩素濃度が 1.0 ± 0.2 mg Cl_2/L となるように設定した。対象試料のpHはpH 7.0(6 mMりん酸緩衝液)、水温は20°Cとした。また、同様の手順でpH 7.0の6 mMりん酸緩衝液について作成したものをブランクとし、対象試料とブランク中のトリクロロミン濃度の差をトリクロロミン生成能とした。ブランク中のトリクロロミン濃度は平均20 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ 程度であったが、実験日によっては定量下限値(15 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)未満の場合もあった。ただし、トリクロロミン濃度が定量下限値未満であった場合でも、常にトリクロロミンのピークが認められた。このため、このような場合には、トリクロロミン生成能を評価する際、ブランク中の濃度を0とするよりも、何らかの値を減ずるのが妥当であると考えられ、検量線を外挿してブランク中のトリクロロミン濃度を求めることとした(このときのブランク中の濃度:11~14 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)。この理由は、一定値(定量下限値やその半分の濃度等)を差し引くよりも、外挿であっても検出された値をブランク濃度として評価する方が適切であると判断したためである。なお、トリクロロミン生成能を対象水とブランクとの差で評価しているため、本研究では、トリクロロミン生成能としては、定量下限値である15 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ より小さい値の場合もあった。

(3) トリクロロミン生成能におよぼす共存物質の影響

アンモニアおよび含窒素有機化合物のうちトリクロロミン前駆物質として知られているグリシン⁹⁾をモデル前駆物質として採り上げ、塩素処理によるトリクロロミン生成能におよぼす有機物と臭化物イオンの共存影響について検討した。また、2012年2月に採取した、DおよびG浄水場の原水を用いて、臭化物イオンの共存影響につ